

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

COATING COMPOSITION**Title:****Patent Number:** JP56161475**Publication date:** 81-12-11**Inventor(s):** TAKAMIZAWA MINORU; others: 03**Applicant(s):** SHIN ETSU CHEM CO LTD**Application Number:** JP800066133 800519**Priority Number(s):****IPC Classification:** C09D3/82, C08L83/04**Requested Patent:** JP56161475**Equivalents:****Abstract**

PURPOSE: To provide the titled compsn. which exhibits good adhesive properties to various substrates and produces a coating film having excellent wear resistance and weather resistance, consisting of an organotrialkoxysilane, a specified organosilicon compd. and colloidal silica.

CONSTITUTION: 100pts.wt. Organotrialkoxysilane (A) of formula I [wherein R<1> is (un)substituted monovalent hydrocarbon group; R<2> is alkyl] is mixed with 1- 30pts.wt. organosilicon compd. (B) of formula II [wherein R<3>, R<4> are each alkyl; R<5>, R<6> are each (un)substituted monovalent hydrocarbon group; A is bivalent hydrocarbon group or bivalent org. group. contg O or S; a, b are each 2-3] in the presence of a suitable org. acid. Then 50-200pts. colloidal silica (C) having a particle diameter of 7-50mu is added to the above mixt. The pH of the resulting mixt. is adjusted to 3.0-6.0. Then the mixt. is aged at ordinary temp. -60 deg.C for 10hr-7 days. This compsn. is coated on the surface of a substrate such as a plastic molded article so as to give a coat having a thickness of 0.1-20mu, and can be cured by heating to 60-150 deg.C.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—161475

⑫ Int. Cl.
C 09 D ' 3/82
C 08 L 83/04

識別記号 庁内整理番号
7455—4 J
7019—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ コーティング組成物

⑮ 特 願 昭55—66133

⑯ 出 願 昭55(1980)5月19日

⑰ 発 明 者 高見沢 聡
安中市磯部3—17—3

⑱ 発 明 者 井上 凱夫
安中市磯部3—19—1

⑲ 発 明 者 吉岡 博
安中市箕淵791—4

⑳ 発 明 者 清水 久司
安中市西上磯部1610

㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

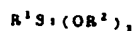
㉒ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

1 発明の名称

コーティング組成物

2 特許請求の範囲

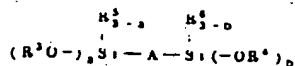
1) 一般式



(式中、 R^1 は置換または非置換の一元炭化水素基、 R^2 はアルキル基である)で示されるオルガノトリアルコキシラン

100重量部、

2) 一般式



(式中、 R^3 および R^4 は同様もしくは異種のアルキル基、 R^3 および R^4 は同様もしくは異種の置換または非置換の一元炭化水素基、 A は二置換化水素基または置換原子または不飽和基を含む二価の有機基で

ある。ここで R^3 は2または3である)で示される有機けい素化合物

1~30重量部、

および

3) コロイドアルシカ 50~200重量部

からなるコーティング組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は耐水性、耐酸性にすぐれた被膜を与えることができるコーティング組成物に関するものである。

一般式ポリシラン/ポリシリケート被膜、ポリカーボネート被膜などからなるプラスチック被膜は、硬度が低く耐水性が小さいのがつきやすく、また耐酸性も劣り、さらにはアルミニウム、鉄などからなる金属材料は傷がつきやすいのその用途が制限されている。

これらの問題を改良する目的で種々のコーティング組成物が提案され、これには例えばオルガノ

特開56-161475(2)

トリシランの成分混合物の低濃度防腐アルコ
ールとコロイド状シリカからなる系において、該
系に酸を加えることによりpHを3.0〜6.0の
範囲に保持してなる組成物（特開51-2736
号公報参照）が知られているが、この組成物から
得られる被覆は水中に浸漬するとひび割れが生じ、
またヒートショックに長く長時間の加熱後にか
いてもひび割れを生ずるという不利を有する。

そこでこのような不利を除去する目的で、上記
した組成物に、さらにトリアルコキシフェニルシ
ランを加える試みもなされているが（特開
54-87736号公報参照）、これによっても
ひび割れ防止に対する顕著な効果は得られてい
ない。

他方、ひび割れの発生を防止する組成物として、
コロイド状シリカおよびジアルキルアルコキシシ
ランとアルキルトリアルコキシシランとの混合物
からなる組成物（特開53-130732号公

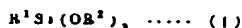
報参照）あるいは二種の異なるアルコキシシラン
とエポキシ化合物、ポリアルキレングリコール、
油酸類、ジカルボン酸エステルおよびりん酸エス
テルから選択される少なくとも1種からなる組成
物（特開53-92844号公報参照）などが
公知とされている。

しかしながら、このような組成物においては、
ジアルコキシシランの使用割合が多くなるにした
がつてひび割れ防止効果は得られるが、反面基材
との密着性が悪くなるとともに硬度がはくさる
という欠点が生ずるようになる。

本発明者らは、上記したような従来の欠点を免
除する目的で鋭意研究を重ねた結果本発明を完成
したものである。

すなわち、本発明は

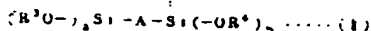
(1) 一般式



（式中、 R^1 は置換または非置換の一元炭化水

素、 R^2 はアルキル基である）で示されるオル
ガノトリアルコキシシラン 100重量部、

(2) 一般式



（式中、 R^1 および R^2 はアルキル基、 R^3 は置
換または非置換の一元炭化水素、
 A は二置換化水素基または置換原子またはヘ
リウム原子を含有する二価の有機基であり、 n は
1または2または3である）で示される有機ヘ
リウム化合物 1〜30重量部

および

(3) コロイドシリカ 50〜200重量部
からなるものである。

上記した(1)〜(3)成分からなる組成物は、
基材に対して良好な密着性を示し、またこれら
からなる被覆はひび割れを生ずず、耐水性に
すぐれ、また高い硬度を有し、さらに上記組成物を

含む組成物中の A で示される置換原子または
ヘリウム原子を含有する有機基である場合にはよ
りすぐれた密着性が得られ、またそれがヘリウム
原子を含有する有機基である場合にはすぐれた防
錆性を有する。

以下、本発明に係るコーティング組成物につ
いて詳細に説明する。

まず、本発明において使用される(1)成分は、上
記した一般式(1)で示されるオルガノトリアルコ
キシランであつて、式中の R^1 で示される置換ま
たは非置換の一元炭化水素としては例えばメ
チル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基な
どのアルキル基、シクロヘキシル基あるいはシク
ロペンチル基などのシクロアルキル基、ビニル基
あるいはアリル基などのアルケニル基、フェニル
基あるいはナフチル基などのアリーール基、アラル
キル基、あるいはこれらの基の水素原子が部分的
にハロゲン原子、メルカプト基、グリシドキシ基、

メタアクリロキシ基あるいはアミノ基などで置換された基をあげることができる。

また、 R^2 はアルキル基（好ましくは炭素原子数1〜4）を被ひ、これにはメチル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基などが内示される。

このような内示成分としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-ブタジノキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシランなどをあげることができる。

また、 C(OH) 成分はその使用に際しては2個以上の官能基を使用してもよいが、この場合には付

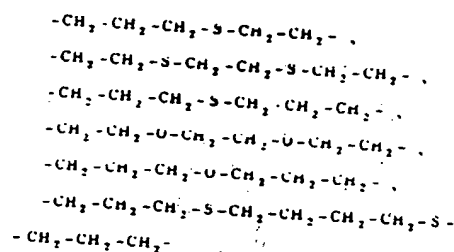
い炭素原子に結合するアルコキシ基全体の50モル以上がメトキシ基であるような混合物を使用することが望ましい。

つぎに、本発明に於いて使用される内示成分は、上記した一般式(II)で示される有機珐化合物であつて、式中の R^3 および R^4 は同種もしくは異種のアルキル基（好ましくは炭素原子数1〜4のアルキル基）を被ひ、これにはメチル基、エチル基、プロピル基などが内示され、また R^3 および R^4 は内 もしくは異種の置換または非置換の一元置換化水素基を被ひ、これには上記 R^1 で内示した基と同種の基をあげることができる。

Aは二置換化水素基（好ましくは炭素原子数2〜6の二置換化水素基）、置換炭素または酸素原子を含む二価の有機基（好ましくは炭素原子数3〜10）であつて、この二置換化水素基としては、メチレン基、エチレン基、あるいはプロピレン基などのアルキレン基、フェ

ニレン基などのアリー ン基、フェニエチレン基などのアルキレン基またはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子、アルキル基などで置換された基をあげることができる。

また、置換炭素または酸素原子を含む二価の有機基としては、



などが内示される。

および内示成分のとりである。

この内示成分である有機珐化合物は従来から知られている種々の方法によつて合成することができ、この合成方法として、例えば

(II) 式 $R_3\text{Si}-Y$ で示されるジ-またはトリアルコキシシランと式 $R^3-Mg-A-Mg-R^4$ で示されるノグリニアル化合物とを反応させる方法、

(II) 式 $R_3\text{Si}-H$ で示されるアルコシモノヒドロジニシランと式

$R_3\text{Si}-R^3$ で示される置換炭素原子結合含有一元置換化水素基を有するアルコキシシランとを白金系触媒の存在下で付加反応させる方法、

(II) 式 $R_3\text{Si}-R^3$ で示されるノルカブトアルキル基含有アルコキシシランと上記(II)で内示した置換炭素原子結合含有一元置換化水素

特許56-161475(4)

または有機過酸化物の存在下で付加反応させる方法、

(4) 上記(2)で例したアルコキシモノヒドロジェンシロキサンと式 $R^{11}-D-R^{12}$ で示される化合物を白金系触媒の存在下で付加反応させる方法、などをあげることができる。

ただし、上記各式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 A および B は前記と同じ意味であり、 R^7 は置換または非置換の一価炭化水素、 R^8 はアルキル基、 R^9 、 R^{11} および R^{12} は脂肪族不飽和結合を含有する一価炭化水素、 R^{10} は二価炭化水素、 Y はハロゲン原子またはアルコキシ基、 D は二価炭化水素または酸素原子を含有する一価の有機である。

この同成分の有機けい素化合物は上記(4)成分100重量部に対して1~30重量部の範囲とすることが必要とされる。

つぎに本発明において使用される(4)成分として

用される例えば酢酸と反応し酢酸ナトリウムを生成し、これが硬化用触媒として作用するのでよく、硬化用触媒の使用は必要ないが、コロイダルシリカとして Na_2O を含有しないものを使用する場合などにおいては一般にシリコン樹脂を硬化させるために用いられている重合触媒を使用してもよい。なお、この重合触媒については発酵、相溶性などの観点から脂肪族のアルカリ金属塩、高活性アンモニウム塩、高活性アンモニウムヒドロキサイドなどが好ましく、これらの内でも酢酸ナトリウムは特に好適とされる。

この重合触媒は本発明の組成物を硬化させるのに必要量を、具体的には(4)および(5)成分の合計量に対して0.05~2重量部の範囲とすれば充分である。

本発明に係る組成物は、例えば(4)成分と(5)成分とを適量有機酸の存在下であらかじめ混合したのち、これに(4)成分を添加することにより調製さ

るコロイダルシリカは、シリカのコロイド溶液を安定にして利用しやすくしたものであるため、このものは従来公知の各種の方法によつて調製することができ、このコロイダルシリカとしてはLudox (デュポン社製)、Sylton (モンサント社製)、Nalcoag (ナルコ社製)あるいはスノーテックス (日電化学(株)製)などの商品名で知られているものをあげることができる。

なお、本発明においては、安定性にくれた分散性を増すとともに得られる反応の物性を向上する目的から、このコロイダルシリカとして粒子径が7~50 μ mの範囲にあるものを使用することが望ましい。

この(4)成分は上記(4)成分100重量部に対して50~200重量部の範囲で使用することが必要である。

一般にコロイダルシリカは安定剤として Na_2O を含有し、これが(4)成分と(5)成分との混合時に使

れるが、この調製時には(4)成分と(5)成分との部分重合反応を促進を行うために該混合物を加熱(熟成)することが好ましい。上記(4)成分の反応性はコロイダルシリカの粒径によつて若干異なるが一般には常温で3日間~1週間、40~60℃で10~15時間程度とされる。

なお、本発明の組成物は、ゲル化防止および特性にくれた反応を得る目的からこの組成物のpHを3.0~6.0(好ましくは4.0~5.0)の範囲に調整することが好ましく、このpH調整に使用される酸類としては酢酸、乳酸、プロピオン酸あるいはマレイン酸などをあげることができる。

本発明の組成物は(4)成分と(5)成分との反応により生成するアルコールが含まれるが、さらに必要に応じて任意の有機溶剤、水あるいはこれらの混合物を溶解ないし分散させて使用してもよく、この有機溶剤としてはメタノール、エタノール、n-プロパノール、1,2-ブチルアルコールなど

の低粘度防凍アルコール類、エタレングリコール、
メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどの多価
アルコールとそのエーテル、エステル類、アセト
ン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、
ジオキサンなどの水溶性溶剤などが例示されるが、
本発明においてはこれらの内でも低粘度防凍アル
コール類、グリコールモノエステル類またはこれ
らの混合物を使用することがよい。また、上記し
た溶剤の2種以上を組み合わせて使用する場合に
はシロキサンを確実に溶解する目的からこの混
合溶剤中の20～75重量多は低粘度防凍アルコ
ール類とすることが望ましい。

なお、本発明の組成物は平滑な表面を有する
皮膜を付与する目的で種々の界面活性剤、例えばポリ
オキシエタレングリコール-ジメチルシロキサン
共重合体（商品名 KP-341、信越化学社製）、
エチルアルコール系界面活性剤（商品名 フロー
ラック-430、東洋化学社製）などを組成物

に対して0.02～0.1重量多の範囲で添加配合し
てもよい。

本発明の組成物は、これを種々の基材面に任意
の方法（はけ塗り、浸漬塗布、回転塗布、スプレ
ー塗布、流し塗りあるいはローテ塗布など）で塗
布したのち、60～150℃の温度で加熱すると
よりすみやかに硬化してとくに耐水性、耐摩
耗性にすぐれた皮膜を与えるが、浸漬塗布は乾燥
後の膜厚が0.1μm～2.0μmとすれば充分である。

本発明に係るコーティング組成物は、ポリメチ
ルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、
ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂などをか
らなる透明プラスチック板、プラスチックレンズあ
るいはプラスチックフィルムに有用であり、また
配合組成、施行条件あるいは基材への腐食性材料
（プライマーの使用）を適宜選択することにより
アルミニウム、鉄、銅などの金属に対しても腐食
を効果を抑制する。

つきに本発明の実施例をあげるが、例中の部は
すべて重量部を示す。

例 1

下記の表1に示すような量のメチルトリメ
トキシラン、ジメチルジメトキシラン、3-メ
チルプロピルトリメトキシラン、フェニル
トリメトキシラン、下記の表1に示すような
種類および量の有機ケイ素化合物および部1.6
部からなる混合物を水浴で加熱したのち、かく拌
を行いながら温度を0～10℃に維持しコイダ
ムリカ（30多樹脂、商品名 スノーテックス、
日産化学社製、平均粒径5～10μm）を徐々に
添加した。添加終了後温度を10℃に維持し4分
間30かく拌を行い、ついでイ、プロパノール
100部、部2.3部およびポリオキシエタレン
-ジメチルシロキサン共重合体（商品名 KP-
341、信越化学社製）0.08部を添加混合した。
この混合物を室温下に7日間静置して熟成を行い

コーティング剤を得た。

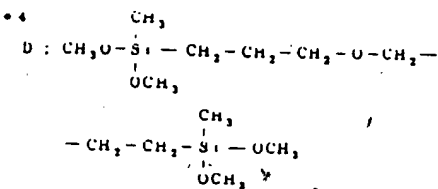
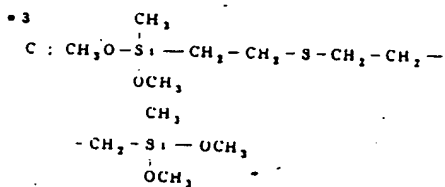
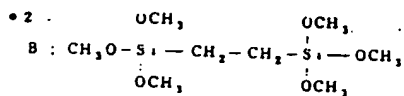
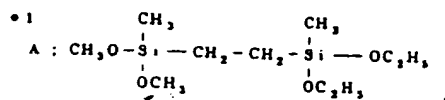
つきに上記で得たコーティング剤をポリメチ
ルメタクリレート板（旭化成社製押出板、通
称 プラグラスA）、アルミニウム板または鉄
板の表面に浸漬法により塗布したのち温度80℃
で30分間加熱を行ったところ硬化皮膜が得られ
た。

この硬化皮膜について種々の特性を調べその結
果を下記の表2～表4に示した。

556-161475(B)

表 1

		コーティング剤を構成する主要成分の組成								
		メタルトリ トキシラン (部)	有機珪化合物 (部)				コロイダル シリカ (部)	リネアルリ トキシラン (部)	3-メルカプト プロピルトリ トキシラン (部)	フエニルト リトキシラン (部)
			A部	B部	C部	D部				
本 明 示 の 例	コーティング剤 1	57	3.0	—	—	—	77	—	—	—
	2	52	8.0	—	—	—	—	—	—	—
	3	42	18.0	—	—	—	—	—	—	—
	4	55	—	5.0	—	—	—	—	—	—
	5	42	—	18.0	—	—	—	—	—	—
	6	55	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	7	42	—	—	18.0	—	—	—	—	—
	8	57	—	—	—	3.0	—	—	—	—
	9	52	—	—	—	8.0	—	—	—	—
	10	50	5.0	—	—	—	—	—	5.0	—
	11	50	5.0	—	—	—	—	—	—	5.0
	12	45	5.0	—	—	—	—	—	5.0	5.0
対 照 例	13	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	14	50	—	—	—	—	—	—	—	10.0
	15	30	—	—	—	—	—	—	30.0	—
	16	50	—	—	—	—	—	10.0	—	—
	17	38	22	—	—	—	—	—	—	—
	18	38	—	—	22	—	—	—	—	—



使用した コーティング剤	試験番号	耐摩耗性 (スチールウ ールテスト)	耐油性 (菜油、ごば ん油テスト)	熱水試験 (85℃/3Hrs.後)		熱安定性 (80℃/16Hrs.後)	耐ヒートショック -50℃/30min ~100℃/30min 6サイクル後	耐腐蝕性
				外観	耐油性 (ごばん油テスト)			
K	1	A	100/100	良好	80/100	良好	良好	6H
	2	.	.	.	100/100	.	.	.
	3	B	5H
	4	A	6H
	5
	6
	7	B
	8	A	4H
	9	6H
	10	5H
	11	6H
	12	5H
H	13	.	.	.	80/100	クラック発生	クラック発生	6H
	14	B	.	.	100/100	ややクラック発生	ややクラック発生	5H
M	15	C	.	.	.	良好	良好	2H
	16	A	70/100	.	0/100	.	.	5H
W	17	C	100/100	.	80/100	.	.	3H
	18	.	.	.	100/100	.	.	2H

第 3 表 (ポリメチルメタクリレート板)

使用した コーティング剤	試験番号	耐摩耗性 (スチールウ ールテスト)	耐油性 (菜油、ごば ん油テスト)	熱安定性 (80℃/16Hrs.後)	耐腐蝕性
K	1	A	100/100	良好	6H
H	2
M	3
W	4
.	5	A	100/100	良好	6H
.	6
.	7
.	8
.	9
.	10
.	11
.	12
.	13
.	14
.	15
.	16
.	17
.	18
.	19
.	20
.	21
.	22
.	23
.	24
.	25
.	26
.	27
.	28
.	29
.	30
.	31
.	32
.	33
.	34
.	35
.	36
.	37
.	38
.	39
.	40
.	41
.	42
.	43
.	44
.	45
.	46
.	47
.	48
.	49
.	50
.	51
.	52
.	53
.	54
.	55
.	56
.	57
.	58
.	59
.	60
.	61
.	62
.	63
.	64
.	65
.	66
.	67
.	68
.	69
.	70
.	71
.	72
.	73
.	74
.	75
.	76
.	77
.	78
.	79
.	80
.	81
.	82
.	83
.	84
.	85
.	86
.	87
.	88
.	89
.	90
.	91
.	92
.	93
.	94
.	95
.	96
.	97
.	98
.	99
.	100

第 4 表 (ポリメチルメタクリレート板)

使用した コーティング剤	試験番号	耐摩耗性 (スチールウ ールテスト)	耐油性 (菜油、ごば ん油テスト)	熱安定性 (80℃/16Hrs.後)	耐腐蝕性
K	1	A	100/100	良好	6H
H	2
M	3
W	4
.	5	A	100/100	良好	6H
.	6
.	7
.	8
.	9
.	10
.	11
.	12
.	13
.	14
.	15
.	16
.	17
.	18
.	19
.	20
.	21
.	22
.	23
.	24
.	25
.	26
.	27
.	28
.	29
.	30
.	31
.	32
.	33
.	34
.	35
.	36
.	37
.	38
.	39
.	40
.	41
.	42
.	43
.	44
.	45
.	46
.	47
.	48
.	49
.	50
.	51
.	52
.	53
.	54
.	55
.	56
.	57
.	58
.	59
.	60
.	61
.	62
.	63
.	64
.	65
.	66
.	67
.	68
.	69
.	70
.	71
.	72
.	73
.	74
.	75
.	76
.	77
.	78
.	79
.	80
.	81
.	82
.	83
.	84
.	85
.	86
.	87
.	88
.	89
.	90
.	91
.	92
.	93
.	94
.	95
.	96
.	97
.	98
.	99
.	100

特許第56-161475(B)

手続補正書

昭和55年5月5日

特許庁長官 川 原 純 雄 殿

ただし、各特性は下記のようにして測定したものである。

(1) 針刺傷性(スチールワールテスト)：

コーティング形成表面をスチールワールで強く擦り、傷の発生程度を調べた。

- ア 強く擦つても傷がつかない
- イ 強く擦ると若干すり傷がつく
- ロ 著しく傷む面が現れる

(2) 接着性(ごぼん目テスト)：

塗布面を1時間経過後に11エフツの塗料を入れ、1辺が1cmの正万形を100個作り、この上に粘着テープ(ニテパン社製、商品名「セロテープ」)を貼着し、これを引きはがして剥離し、剥離した面の数を数えた。

1. 事件の表示

昭和55年5月19日提出の特許願(1)

2. 発明の名称

コーティング組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (204) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

信越化学工業株式会社 特許部

〒100 東京都千代田区千代田 1-1-1

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の項

6. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙のとおりに補正する。

特許請求の範囲

(1) 一般式

$$R^1Si(OR^2)_3$$
 式中、 R^1 は置換または非置換の一価炭化水素、 R^2 はアール基である)で示されるオルガノトリアルコキシラン

100重量部、

2. 一般式

$$R^3-O-Si-A-Si(OR^4)_3$$
 式中、 R^3 および R^4 は置換または非置換のアルキル基、 R^3 および R^4 は同じ置換または非置換のアルキル基の一価炭化水素、 A は二価炭化水素基または酸素原子または硫黄原子を含む二価の有機基である、 n および m は2または3である)で示される有機けい素化合物

1-50重量部、

および

イ コロイダルシリカ 50-200重量部

からなるコーティング組成物